

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-300397**(43)Date of publication of application : **14.11.1995**

(51)Int.Cl.

C30B 29/32**C01G 23/00****G01J 5/02****H01B 3/00****H01L 37/02****H01L 41/08**(21)Application number : **06-096307**(71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(22)Date of filing : **10.05.1994**(72)Inventor : **TAKAYAMA RYOICHI****FUJII SATORU****FUJII AKIYUKI****TOMOSAWA ATSUSHI****TORII HIDEO****(54) FERROELECTRIC THIN FILM ELEMENT AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a ferroelectric element composed of a substrate and a ferroelectric thin film, wherein the substrate has a specific average thermal expansion coefficient between room temperature and the film-forming temperature of the ferroelectric thin film and the ferroelectric thin film is strongly orientated in a prescribed direction.

CONSTITUTION: A plasma is generated between a pair of parallelly arranged electrodes by high-frequency power in a vacuum chamber in the presence of a reactive gas such as oxygen. A raw material gas composed of an organic metal complex salt such as magnesium acetylacetonate is introduced into the plasma and decomposed. The decomposed gas is chemically deposited on a substrate having an average thermal expansion coefficient of $\geq 70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ between room temperature and the ferroelectric film formation temperature to form an intermediate layer such as an MgO thin film having an NaCl-type crystal structure oriented in $\langle 100 \rangle$ plane. This ferroelectric thin film element is produced by forming a tetragonal perovskite-type ferroelectric thin film having a composition expressed by $\text{PbLa}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}/4\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) and strongly oriented in $\langle 001 \rangle$ direction on the intermediate layer by a magnetron sputtering method using PbO , La_2O_3 , TiO_2 , etc., as a target.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-300397

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/32		A 8216-4G		
C 0 1 G 23/00		C		
G 0 1 J 5/02		P		
H 0 1 B 3/00		F		
			H 0 1 L 41/ 08	Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-96307

(22) 出願日 平成6年(1994)5月10日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 高山 良一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤井 覚

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤井 映志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 下地基板にMgOやサファイアなどの単結晶を用いることなく結晶軸を揃えることができる強誘電体薄膜素子を実現する。

【構成】 一の強誘電体薄膜素子は、基板と該基板の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上であり、前記強誘電体薄膜は $\langle 001 \rangle$ 方向に強く配向している。また、他の強誘電体薄膜素子は、基板と該基板の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は $50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、前記強誘電体薄膜は $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と該基板の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であり、前記強誘電体薄膜は $\langle 001 \rangle$ 方向に強く配向していることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項2】 基板と該基板の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、前記強誘電体薄膜は $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向していることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項3】 基板と該基板の上に形成された結晶性の中間層と該中間層の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の成膜時の温度までの平均熱膨張係数は $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であり、前記強誘電体薄膜の形成時の温度における前記中間層の格子定数と前記強誘電体薄膜の格子定数とのミスフィットは15%以内であり、前記強誘電体薄膜は $\langle 001 \rangle$ 方向に強く配向していることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項4】 基板と該基板の上に形成された結晶性の中間層と該中間層の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の成膜時の温度までの平均熱膨張係数は $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、前記強誘電体薄膜の形成時の温度における前記中間層の格子定数と前記強誘電体薄膜の格子定数とのミスフィットは15%以内であり、前記強誘電体薄膜は $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向していることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項5】 前記強誘電体薄膜は、チタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛系又はチタン酸バリウム系を主成分とする材料よりなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項6】 前記強誘電体薄膜の結晶構造は正方晶であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項7】 前記中間層はNaCl型結晶構造の酸化物よりなることを特徴とする請求項3又は4に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項8】 前記NaCl型結晶構造の酸化物は $\langle 100 \rangle$ 面に配向していることを特徴とする請求項7に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項9】 前記NaCl型結晶構造の酸化物はNiO、CoO又はMgOのいずれかであることを特徴とする請求項8に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項10】 基板上に $\langle 100 \rangle$ 面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成する第1の工程と、前記中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成する第2の工程とを備え、前記第1の工程における基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成

時の温度までの平均熱膨張係数は $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であり、前記第2の工程は前記強誘電体薄膜を $\langle 001 \rangle$ 方向に強く配向させる工程を有していることを特徴とする強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項11】 基板上に $\langle 100 \rangle$ 面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成する第1の工程と、前記中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成する第2の工程とを備え、前記第1の工程における基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、前記第2の工程は前記強誘電体薄膜を $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向させる工程を有していることを特徴とする強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項12】 前記第1の工程及び第2の工程はスパッタ法により行なうことを特徴とする請求項10又は11に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項13】 第1の工程は有機金属錯体の蒸気を原料ガスとするMO-CVD法により行ない、前記第2の工程はスパッタ法により行なうことを特徴とする請求項10又は11に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項14】 前記第1の工程はスパッタ法により行ない、前記第2の工程は有機金属錯体の蒸気を原料ガスとするMO-CVD法によって行なうことを特徴とする請求項10又は11に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項15】 前記第1の工程及び第2の工程は有機金属錯体の蒸気を原料ガスとするMO-CVD法により行なうことを特徴とする請求項10又は11に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、高誘電率材料を用いたキャパシタ等に用いられる強誘電体薄膜素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】強誘電体とは、物質自身の中に平行又は反平行に並んだ永久双極子によって生じる自発分極が電場がなくても存在し、該自発分極が外部電場により向きを反転できるような性質の物質のことである。この性質をうまく利用して、強誘電体材料は、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学効果を利用した光変調器、不揮発性メモリー素子などの様々な電子部品に応用できる。代表的な強誘電体の材料としては、ペロブスカイト型結晶構造の酸化物、例えば、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PLT)、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)、 BaTiO_3 、等が特に有名である。

【0003】ところで、強誘電体の自発分極P、の変化を出力として取り出す応用、例えば焦電型赤外線検出素子や圧電素子等においては、強誘電体の自発分極P、が

一方向に揃っているときに最も大きい出力が得られる。また、強誘電体は結晶軸の方向により物性、例えば誘電率や音速などが異なるものが多く、その特性の大幅向上や新規能のデバイスの実現のために結晶軸を揃える技術が要望されている。現在、赤外線検出素子や圧電素子に用いられる強誘電体素子は、そのほとんどが多結晶体の磁器であり、結晶軸の配列に方向性はなく、自発分極P_rもでたらめに配列している。

【0004】近年の電子部品の小型化に伴って前記の強誘電体素子を応用した電子部品も小型化にすることが要求されてきており、強誘電体素子の薄膜化が進みつつある。特に、エピタキシャル薄膜や配向性薄膜を有する強誘電体薄膜素子の研究開発が盛んになってきている。

【0005】強誘電体の結晶軸は、作製時に用いる基板の種類に大きく左右される。例えば、PbTiO₃やPZTは、(100)でへき開したMgO単結晶基板においては<001>方向、サファイア面においては<111>方向に配向することが報告されている(例えば、J. Appl. Phys., Vol. 60, P. 361 (1986))。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のエピタキシャル薄膜や配向性薄膜を有する強誘電体薄膜素子においては、下地基板にMgOやサファイアなどの単結晶を用いるため、強誘電体薄膜素子及び該薄膜素子を用いて作られる電子部品素子が高価になってしまうという問題がある。

【0007】また、Si基板上に直接エピタキシャル薄膜や配向薄膜を成長させることができないので、素子性能の大幅な向上を目指す信号処理デバイスと強誘電体薄膜素子との一体化を実現することができないという問題がある。

【0008】前記に鑑み、本発明は、下地基板にMgOやサファイアなどの単結晶を用いることなく結晶軸を揃えることができる強誘電体薄膜素子を提供し、これにより、強誘電体薄膜素子及び該薄膜素子を応用した焦電型赤外線検出素子、圧電素子、高誘電率材料を用いるキャパシタ等の電子部品の低コスト化を図ると共に、信号処理デバイス等の素子性能の大幅な向上を図ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】以下、本発明が完成するに至った経緯を説明する。

【0010】MgOよりなる基板上にペロブスカイト型酸化物であるPbTiO₃などの配向膜をスパッタ法により作製する場合、基板の温度を約600℃にする必要がある。この600℃という基板の温度はPbTiO₃のキュリー点(490℃)よりも高いため、基板の温度が成膜時の温度から室温に低下するに伴って、PbTiO₃の結晶構造は立方晶から正方晶に相転移する。この

とき、基板の熱膨張係数が薄膜のそれよりも大きい場合、基板の温度が成膜時の温度から室温に低下する際に起きる基板の収縮により薄膜は圧縮応力を受け、配向しようとするものと考えられる。すなわち、(100)面でへき開したMgO単結晶上にPbTiO₃が<001>方向に配向する要因の1つは、MgOの大きな熱膨張係数(～120×10⁻⁷/℃)にあると考えられる。冷却過程において、PbTiO₃の<001>軸(熱膨張係数:-900×10⁻⁷/℃)は急激に増大し、<100>軸(熱膨張係数:380×10⁻⁷/℃)は減少するので、MgOよりなる基板の収縮に伴って、<001>軸が基板に垂直になるように配列した方が歪のエネルギーが小さくなるからである。

【0011】これらの知見に基づき、本件発明者らは、相転位時の結晶方位は基板の室温から成膜時までの平均熱膨張係数(以下、単に平均熱膨張係数と称する。)の大きさに依存すると推測した。そこで、平均熱膨張係数が異なる各種の基板を選択し、該各種の基板上に強誘電体薄膜を形成したところ、基板の平均熱膨張係数の大きさと該基板上に形成された強誘電体薄膜の配向性との間に一定の関係があることを見出した。

【0012】請求項1又は2の発明は前記知見に基づいてなされたものであり、請求項1の発明が講じた解決手段は、強誘電体薄膜素子を、基板と該基板の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は70×10⁻⁷/℃以上であり、前記強誘電体薄膜は<001>方向に強く配向しているという構成とするものである。

【0013】請求項2の発明が講じた解決手段は、強誘電体薄膜素子を、基板と該基板の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は50×10⁻⁷/℃以下であり、前記強誘電体薄膜は<100>方向に強く配向しているという構成とするものである。

【0014】また、基板と強誘電体薄膜との間に結晶性の中間層を介在させると、強誘電体薄膜の結晶性・配向性が向上する。

【0015】ところで、中間層の上にエピタキシャル薄膜や配向性薄膜よりなる強誘電体薄膜を形成するには、成膜時の温度における中間層の格子定数と強誘電体薄膜の格子定数との間のミスフィットは15%以内であることが好ましい。PbTiO₃、PZT、BaTiO₃などの強誘電体薄膜は、<001>方位の酸素-酸素間の距離はおおよそ4.0オングストローム前後の値を示す。例えば、前記強誘電体薄膜の1つであるPb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃の<001>方位の酸素-酸素間の距離はおおよそ3.90から4.15オングストロームの間の値を示し、<100>方位のMgOの酸素-酸素間の距離は4.21オングストロームである。また、NaCl構

造のNiOの酸素-酸素間の距離は4.19オングストロームであり、同じくNaCl構造のCoOの酸素-酸素間の距離は4.26オングストロームであって、MgOと同様、前記強誘電体薄膜との間のミスフィットが少ない。

【0016】請求項3又は4の発明は、前記知見に基づいてなされたものであって、請求項3の発明が講じた解決手段は、強誘電体薄膜素子を、基板と該基板の上に形成された結晶性の中間層と該中間層の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の成膜時の温度までの平均熱膨張係数は $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であり、前記強誘電体薄膜の形成時の温度における前記中間層の格子定数と前記強誘電体薄膜の格子定数とのミスフィットは15%以内であり、前記強誘電体薄膜は<001>方向に強く配向しているという構成をするものである。

【0017】請求項4の発明が講じた解決手段は、基板と該基板の上に形成された結晶性の中間層と該中間層の上に形成された強誘電体薄膜とからなり、前記基板の室温から前記強誘電体薄膜の成膜時の温度までの平均熱膨張係数は $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、前記強誘電体薄膜の形成時の温度における前記中間層の格子定数と前記強誘電体薄膜の格子定数とのミスフィットは15%以内であり、前記強誘電体薄膜は<100>方向に強く配向しているという構成とするものである。

【0018】請求項5の発明は、請求項1~4における強誘電体薄膜を、チタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛系又はチタン酸バリウム系を主成分とする材料により形成するものである。

【0019】請求項6の発明は、請求項1~4における強誘電体薄膜の結晶構造を正方晶に限定するものである。

【0020】請求項7の発明は、請求項3又は4における中間層をNaCl型結晶構造の酸化物よりなるものに限定するものである。

【0021】請求項8の発明は、請求項7のNaCl型結晶構造の酸化物を(100)面に配向しているものに限定するものである。

【0022】請求項9の発明は、請求項8のNaCl型結晶構造の酸化物をNiO、CoO又はMgOのいずれかに限定するものである。

【0023】請求項10の発明が講じた解決手段は、強誘電体薄膜素子の製造方法を、基板上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成する第1の工程と、前記中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成する第2の工程とを備え、前記第1の工程における基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であり、前記第2の工程は前記強誘電体薄膜を<001>方向に強く配向させる工程を有している

という構成とするものである。

【0024】請求項11の発明が講じた解決手段は、強誘電体薄膜素子の製造方法を、基板上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成する第1の工程と、前記中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成する第2の工程とを備え、前記第1の工程における基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数は $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、前記第2の工程は前記強誘電体薄膜を<100>方向に強く配向させる工程を有しているという構成とするものである。

【0025】請求項12の発明は請求項10又は11における第1の工程及び第2の工程をスパッタ法により行なうものであり、請求項13の発明は請求項10又は11における第1の工程を有機金属錯体の蒸気を原料ガスとするMO-CVD法により行ない第2の工程をスパッタ法により行なうものであり、請求項14の発明は請求項10又は11における第1の工程をスパッタ法により行ない第2の工程を有機金属錯体の蒸気を原料ガスとするMO-CVD法によって行なうものであり、請求項15の発明は請求項10又は11における第1の工程及び第2の工程を有機金属錯体の蒸気を原料ガスとするMO-CVD法により行なうものである。この場合、特に、中間層の形成に、金属アセチルアセトナート等の有機金属錯体を原料ガスに用いるプラズマ励起MO-CVD法を用いると、基板に対して垂直方向に<100>軸が配向したNaCl型の結晶構造を有する各種酸化物を確実に形成することができる。原料ガスとして、ニッケルアセチルアセトナートを用いると各種材料の基板上に<100>軸が結晶配向したNiO薄膜を形成でき、コバルトアセチルアセチナートを用いると各種材料の基板上に<100>軸が結晶配向したCoO薄膜を形成でき、マグネシウムアセチルアセトナートを用いると各種材料の基板上に<100>軸が結晶配向したMgO薄膜を形成できる。

【0026】

【作用】請求項1の構成により、基板として、該基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上のものを用いているので、その上に形成される強誘電体薄膜は<001>方向に強く配向している。

【0027】請求項2の構成により、基板として、該基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下のものを用いているので、その上に形成される強誘電体薄膜は<100>方向に強く配向している。

【0028】請求項3又は4の構成により、基板と強誘電体薄膜との間に、強誘電体薄膜の形成時の温度における格子定数が該強誘電体薄膜の格子定数に対して15%以内のミスフィットである中間層が介在しているので、

強誘電体薄膜は成膜性に優れている。

【0029】請求項5の構成により、強誘電体薄膜は、チタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛系又はチタン酸バリウム系を主成分とする材料よりなるため、平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上の基板上においては $<001>$ 方向に強く配向し、平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の基板上においては $<100>$ 方向に強く配向する。

【0030】請求項6の構成により、強誘電体薄膜は、その結晶構造が正方晶であるため、 $<001>$ 方向又は $<100>$ 方向に強く配向する。

【0031】請求項7の構成により、中間層がNaCl型の結晶構造を有しているため、該中間層の上に形成される強誘電体薄膜を $<001>$ 方向又は $<100>$ 方向に強く配向させることができる。

【0032】請求項8の構成により、中間層のNaCl型の結晶構造は、 (100) 面に配向しているため、 (001) 面にも配向していることになり、該中間層の上に形成される強誘電体薄膜を $<001>$ 方向又は $<100>$ 方向に強く配向させることができる。

【0033】請求項9の構成により、NaCl型結晶構造の酸化物はNiO、CoO又はMgOのいずれかであるため、 (100) 面に配向するNaCl型の結晶構造を確実に形成することができる。

【0034】請求項10の構成により、平均熱膨張率が 70×10^{-7} 以上である基板の上に (100) 面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成した後、該中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成するため、 $<001>$ 方向に強く配向した強誘電体薄膜を形成することができる。

【0035】請求項11の構成により、平均熱膨張率が 50×10^{-7} 以下である基板の上に (100) 面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成した後、該中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成するため、 $<100>$ 方向に強く配向した強誘電体薄膜を形成することができる。

【0036】請求項12~15の構成により、請求項10又は11の中間層及び強誘電体薄膜を確実に形成することができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0038】(実施例1) 基板として、大きさが $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ で、厚さが 1 mm である、石英ガラス基板(平均熱膨張係数： $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)、 (100) 面を切り出したSi基板(平均熱膨張係数： $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)、ガラス基板(コーニング7059, 平均熱膨張係数： $46 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)、ガラス基板(ソーダ石灰, 平均熱膨張係数： $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)及びステンレス金属基板(平均熱膨張係数： $180 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)を準備し

た。尚、前記の各平均熱膨張係数は、すべて室温から強誘電体薄膜の成膜時までの平均熱膨張係数である。

【0039】次に、これらの各種の基板上に、厚さが 0.2 mm のメタルマスクを用いて $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ なる組成($0 \leq x \leq 0.25$)の強誘電体薄膜を高周波マグネトロン法により所望のパターンに成膜した。ターゲットは、 PbO 、 La_2O_3 、及び TiO_2 の粉末を配合したものを 750°C の温度下で4時間仮焼した後に粉碎し、さらにPbの不足を防止するために20mol%の過剰の PbO 粉末を混合して作製した。スパッタの成膜条件としては、基板温度が 600°C であり、スパッタガスはAr(90%)と O_2 (10%)との混合ガスであり、ガス圧は 0.5 Pa であり、高周波投入電力は 90 W (13.56MHz)であった。また、強誘電体薄膜の膜厚は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0040】図1において、(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)は、それぞれ前記の石英ガラス基板、Si基板、ガラス基板(コーニング7059)、ソーダ石灰ガラス基板及びステンレス基板上に形成した強誘電体薄膜素子のx線回折パターンを示す。各基板上に形成した試料は、多結晶のペロブスカイト型結晶構造を示しているが、 (001) 及び (100) の反射が比較的大きいことが分かる。また、基板の平均熱膨張係数と結晶構造の配向性との関係について次のことが分かる。すなわち、①基板の平均熱膨張係数が大きくなるに伴って (001) 反射の強度が (100) の反射の強度よりも大きくなり、逆に、基板の平均熱膨張係数が小さくなるに伴って (100) の反射強度が (001) の反射強度よりも大きくなること、②(C)~(E)の試料の観察結果、特に(C)の試料と(D)の試料との比較から、平均熱膨張係数が 70×10^{-7} 以上になると (001) 方向に配向し、特に平均熱膨張係数が 90×10^{-7} 以上になると (001) 方向に強く配向すること、及び③(A)~(C)の試料の観察結果から、平均熱膨張係数が 50×10^{-7} 以下になると (100) 方向に強く配向することが分かる。

【0041】尚、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ よりなる強誘電体薄膜に代えて、 PbTiO_3 、 PZT 、 BaTiO_3 などの強誘電体薄膜を形成した場合でも同様な結果が得られた。

【0042】(実施例2) 図2は、本発明の実施例2に係る強誘電体薄膜素子の構成を示す概略断面である。

【0043】実施例2に係る強誘電体薄膜素子4は、実施例1と同様の各種材料よりなる基板1上に、 $<100>$ 軸に結晶配向したMgO薄膜のNaCl型酸化物よりなる中間層2が形成され、該中間層2の上にスパッタ法により、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ なる組成($0 \leq x \leq 0.25$)の強誘電体薄膜3が形成された構成である。

【0044】以下、前記のように構成された強誘電体薄

膜素子4の製造方法について説明する。

【0045】<100>軸方位に配向したMgO薄膜のNaCl型酸化物よりなる中間層2の形成は、実施例1と同様の各種材料よりなる基板の表面上に、図3に示すプラズマ励起MO-CVD成膜装置を用いて以下の方法により行なう。

【0046】図3に示すプラズマ励起MO-CVD成膜装置5は、真空チャンバー6の内部に互いに平行に配置されたアース側電極7とRF側電極8との間に高周波によってプラズマを発生させ、該プラズマにより有機金属の原料ガスを分解し、分解された原料ガスを基板1上に化学蒸着することにより薄膜を形成する装置である。基板1は、アース側電極7により一方側の面が密着状態で保持され、基板加熱ヒータ9により予め400℃に加熱される。

【0047】原料気化容器10にマグネシウムアセチルアセトナート11を入れ、該マグネシウムアセチルアセトナート11を190℃に保持したオイルバス12により加熱する。このように加熱することにより気化したマグネシウムアセチルアセトナート11の蒸気を、30ml/minの流速のキャリアガス（窒素）13を用いて、真空チャンバー6内に流し入れる。

【0048】反応ガスとして酸素ガス14を2ml/minで流し、途中においてキャリアガス13と酸素ガス14とを混ぜて真空チャンバー6内に吹出ノズル15を介して流し入れる。このとき、真空チャンバー6の内部は、その排気口16から真空排気することにより7.90Paの真空度に保持する。この状態において、RF側電極8に400Wの高周波電力を13.56MHzで10分間印加することによって、アース側電極7とRF側電極8との間にプラズマを発生させ、基板1の他方側の表面上に<100>方位に結晶配向したMgO薄膜よりなる中間層2を厚さ200nmに形成する。この成膜中、基板1を基板回転モータ17によって120rpmの速度で回転する。

【0049】次に、中間層2の上に $Pb_xLa_{1-x}Ti_{1-x}O_3$ なる組成（ $0 \leq x \leq 0.25$ ）の強誘電体薄膜3を、実施例1と同様にして、高周波マグネトロンスパッタ法により約1μmの膜厚に形成する。

【0050】図4において、(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)は、前述の石英ガラス基板、Si基板、ガラス基板（コーニング7059）、ソーダ石灰ガラス基板及びステンレス基板上に形成された強誘電体薄膜素子のx線回折パターンを示している。実施例2に係る強誘電体薄膜素子はペロブスカイト結晶構造の(001)及び(100)の反射、並びにその高次の反射のみが観察された。図4に示すように、基板1の平均熱膨張係数が大きくなるに伴って、(001)反射の強度が(100)反射の強度よりも大きくなり、<001>軸配向になっていることが分かる。逆に、平均熱膨張係数

の小さい基板では、<100>軸配向膜が得られることも分かる。

【0051】プラズマ励起MO-CVD法によるNaCl型酸化物よりなる中間層2の形成の際に、原料ガス源として、前述のマグネシウムアセチルアセトナートの代わりに、コバルトアセチルアセトナート又はニッケルアセチルアセトナートを用いることにより、CoO又はNiOの(100)面に配向した膜を種々の基板上に形成できる。これらの中間層2の上に、 $Pb_xLa_{1-x}Ti_{1-x}O_3$ なる組成の強誘電体薄膜3を形成した場合にも、平均熱膨張係数の大きい基板1上には<001>軸配向の薄膜が形成され、平均熱膨張係数の小さい基板1上には<100>配向の薄膜が得られる。

【0052】尚、 $Pb_xLa_{1-x}Ti_{1-x}O_3$ よりなる強誘電体薄膜3に代えて、 $PbTiO_3$ 、PZT、 $BaTiO_3$ などの強誘電体薄膜を中間層2の上に形成した場合にも、同様な結果が得られた。

【0053】（実施例3）実施例3に係る強誘電体薄膜素子4は、実施例1、2と同様の各種材料よりなる基板1上に、<100>軸に結晶配向したMgO薄膜のNaCl型酸化物よりなる中間層2が形成され、該中間層2の上にプラズマ励起MO-CVD法により $PbTiO_3$ よりなる強誘電体薄膜3が形成された構成である。

【0054】以下、前記のように構成された強誘電体薄膜素子4の製造方法について説明する。

【0055】実施例2と同様に、基板1の上に、<100>結晶方位に配向したMgO薄膜のNaCl型酸化物よりなる中間層2の形成した後、該中間層2の上に、図4に示すプラズマ励起MO-CVD成膜装置を用いて $PbTiO_3$ の強誘電体薄膜3を形成する。

【0056】図4に示すプラズマ励起MO-CVD成膜装置21は、真空チャンバー22内に互いに平行に配置されたアース側電極23とRF側電極24との間に高周波によってプラズマを発生させ、該プラズマにより有機金属の原料ガスを分解し、分解された原料ガスを基板1上に化学蒸着することにより薄膜を形成する装置である。基板1は、アース側電極23により一方側の面が密着状態で保持され、基板加熱ヒータ25により予め400℃に加熱される。

【0057】第1の原料気化容器26にマグネシウムアセチルアセトナートを入れ、これを190℃に保持する。このように加熱することにより気化したマグネシウムアセチルアセトナートの蒸気を、30ml/minの流速のキャリアガス（窒素）27を用いて、真空チャンバー22内に流し入れる。反応ガスとして酸素ガス28を2ml/minで流し、途中においてキャリアガス27と酸素ガス28とを混ぜて真空チャンバー22内に吹出ノズルから流し入れる。このとき、真空チャンバー22内は、真空排気系29により7.90Paの真空度に保持する。この状態において、RF側電極24に400

Wの高周波電力を13.56MHzで10分間印加することによって、RF側電極24とアース側電極23との間にプラズマを発生させ、基板1の他方側の表面上に<100>方位に結晶配向したMgO薄膜よりなる中間層2を厚さ200nmに形成する。

【0058】次に、中間層2の上にPbTiO₃の強誘電体薄膜3を形成する。すなわち、基板加熱ヒータ25を400℃から500℃に加熱した後、第2の原料気化容器30に鉛ジビバロイルメタネート：Pb(C₁₇H₃₅O₂)を入れ、これを130℃に保持する。第3の原料気化容器31に、テトライソプロピルチタネート：Ti(i-C₃H₇O)₄を入れ、これを50℃に保持する。このように加熱して気化した鉛ジビバロイルメタネートとテトライソプロピルチタネートとの蒸気を10ml/minの流速のキャリアガス27を用いて真空チャンバー22内に流し入れる。また、反応ガスとして酸素ガス28を40ml/minで流し、途中で酸素ガス28とキャリアガス27とを混ぜて真空チャンバー22内に吹出ノズルから流し入れる。このとき、真空チャンバー22内は、真空排気系29により3.90Paの真空中に保持する。この状態において、RF側電極24に400Wの高周波電力を20分間印加することによって、RF側電極24とアース側電極23との間にプラズマを発生させ、基板1上に形成された<100>配向MgO薄膜よりなる中間層2の上にPbTiO₃を1μmの膜厚に成長させる。

【0059】種々の基板上に形成した強誘電体薄膜素子のx線回折パターンは、実施例2と同様の結果が得られた。すなわち、実施例3に係る強誘電体薄膜素子はペロブスカイト結晶構造の(001)及び(100)の反射、並びにその高次の反射のみが観察された。また、平均熱膨張係数が大きく基板の上には<001>軸配向の膜が得られ、逆に、平均熱膨張係数が小さい基板の上には<100>軸配向の膜が得られた。実施例2と比較して、強誘電体薄膜3の成膜速度は3倍に向上した。

【0060】尚、基板1の上に、スパッタ法により(100)面が配向したNaCl型結晶構造の酸化物薄膜よりなる中間層2を形成し、該中間層2の上に同じスパッタ法により正方晶系のペロブスカイト型強誘電体薄膜を形成する場合にも、基板1の平均熱膨張係数により、<001>方向又は<100>方向に配向した強誘電体薄膜を形成することができた。しかし、結晶性は基板1の種類に依存する傾向にあった。

【0061】

【発明の効果】請求項1の発明に係る強誘電体薄膜素子によると、基板として、該基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上のものを用いるので、その上に形成される強誘電体薄膜は<001>方向に強く配向している。

【0062】請求項2の発明に係る強誘電体薄膜素子に

よると、基板として、該基板の室温から前記強誘電体薄膜の形成時の温度までの平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下のものを用いるので、その上に形成される強誘電体薄膜は<100>方向に強く配向している。

【0063】このため、請求項1又は2の発明によると、高価なMgOの単結晶よりなる基板を用いることなく、安価な基板により、MgOの基板を用いたときと同様の強誘電体薄膜素子を作製することができる。従って、強誘電体薄膜素子及び該薄膜素子を応用した焦電型赤外線検出素子、圧電素子、高誘電率材料を用いるキャパシタ等の電子部品の低コスト化を図ることができると共に、Si基板上に直接に強誘電体薄膜を形成できるので素子性能が大幅に向上した一体化された信号処理デバイスを実現できる。

【0064】請求項3又は4の発明に係る強誘電体薄膜素子によると、基板と強誘電体薄膜との間に、強誘電体薄膜の形成時の温度における格子定数が該強誘電体薄膜の格子定数に対して15%以内のミスフィットである中間層が介在しているので、結晶性・配向性に優れた強誘電体薄膜を形成することができる。

【0065】請求項5の発明に係る強誘電体薄膜素子によると、強誘電体薄膜がチタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛系又はチタン酸バリウム系を主成分とする材料よりなるため、平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上の基板上においては<001>方向に強く配向し、平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下の基板上においては<100>方向に強く配向する。

【0066】請求項6の発明に係る強誘電体薄膜素子によると、強誘電体薄膜の結晶構造が正方晶であるため、強誘電体薄膜を<001>方向又は<100>方向に強く配向させることができる。

【0067】請求項7の発明に係る強誘電体薄膜素子によると、中間層がNaCl型の結晶構造を有しているため、強誘電体薄膜を<001>方向又は<100>方向に強く配向させることができる。

【0068】請求項8の発明に係る強誘電体薄膜素子によると、中間層のNaCl型の結晶構造が(100)面に配向しているため、強誘電体薄膜を<001>方向又は<100>方向に強く配向させることができる。

【0069】請求項9の発明に係る強誘電体薄膜素子によると、NaCl型結晶構造の酸化物がNiO、CoO又はMgOのいずれかであるため、(100)面に配向するNaCl型の結晶構造を確実に形成することができる。

【0070】請求項10の発明に係る強誘電体薄膜素子の製造方法によると、平均熱膨張率が 70×10^{-7} 以上である基板の上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成した後、該中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成するため、<001>方向に強く配向した強誘電体薄膜を

形成することができる。

【0071】請求項11の発明に係る強誘電体薄膜素子の製造方法によると、平均熱膨張率が 50×10^{-7} 以下である基板の上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物よりなる中間層を形成した後、該中間層の上に正方晶系のペロブスカイト型の強誘電体薄膜を形成するため、 $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向した強誘電体薄膜を形成することができる。

【0072】請求項12～15の発明に係る強誘電体薄膜素子の製造方法によると、中間層及び強誘電体薄膜を

【図面の簡単な説明】

【図1】各種材料よりなる基板上に形成された強誘電体薄膜のX線回折パターンを示す図である。

【図2】本発明の実施例2に係る強誘電体薄膜素子の膜構成を示す概略断面図である。

【図3】本発明の実施例2又は3に係る強誘電体薄膜素子の製造方法に用いるプラズマ励起MO-CVD成膜装置の概略断面図である。

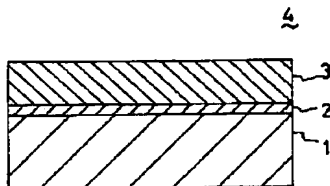
【図4】本発明の実施例2に係る強誘電体薄膜素子における強誘電体薄膜のX線回折パターンを示す図である。

【図5】本発明の実施例2又は3に係る強誘電体薄膜素子の製造方法に用いる他のプラズマ励起MO-CVD成膜装置の概略断面図である。

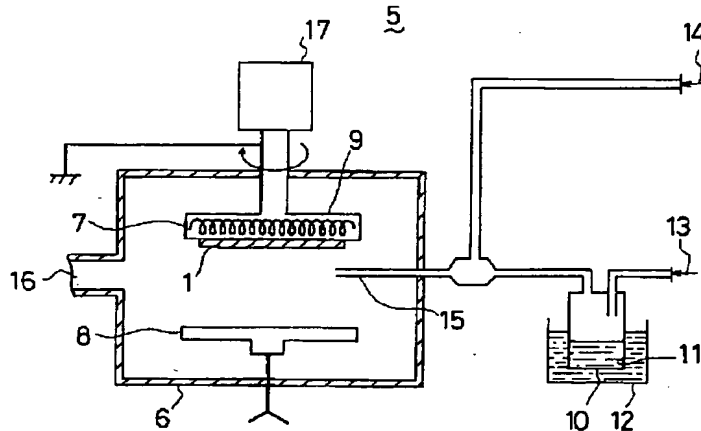
*【符号の説明】

- 1 基板
- 2 中間層
- 3 強誘電体薄膜
- 4 強誘電体薄膜素子
- 5 プラズマ励起MO-CVD成膜装置
- 6 真空チャンバー
- 7 アース側電極
- 8 RF側電極
- 9 基板加熱ヒータ
- 10 原料気化容器
- 11 マグネシウムアセチルアセトナート
- 12 オイルバス
- 13 キャリアガス
- 14 酸素ガス
- 15 吹出ノズル
- 16 排気口
- 17 基板回転モータ
- 23 アース側電極
- 24 RF側電極
- 25 基板加熱ヒータ
- 26 第1の原料気化容器
- 30 第2の原料気化容器
- 31 第3の原料気化容器

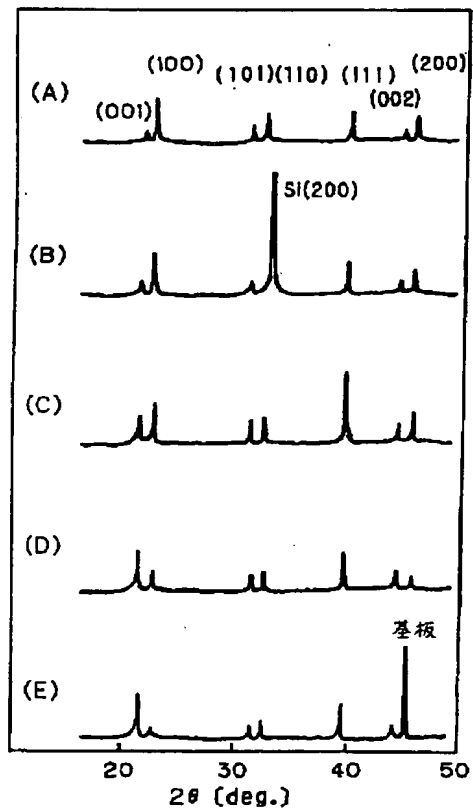
【図2】



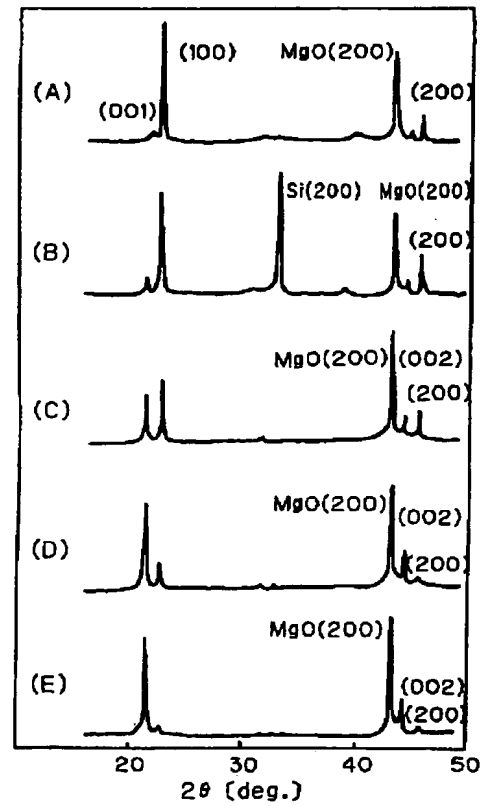
【図3】



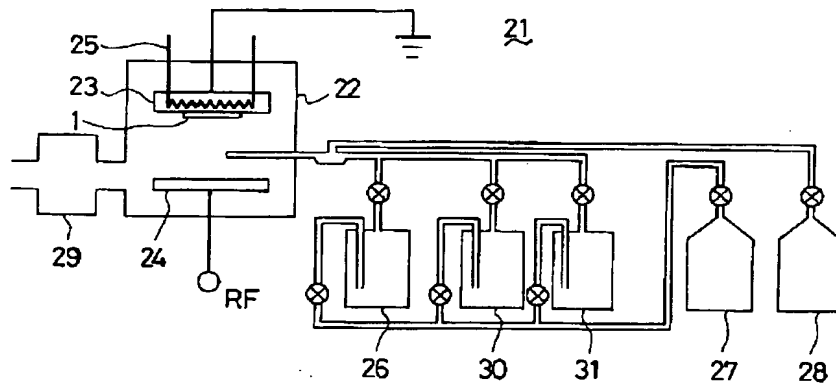
【図1】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01L 37/02
41/08

識別記号 片内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 友澤 淳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 鳥井 秀雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内